

УДК 674.817-419

М.Э.Крогиус, Н.В.Липцев, Л.А.Бабинцева  
(Ленинградская лесотехническая академия),

А.М.Казарновский, М.Н.Раскин  
(НПО Гидролизпром)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Проблема утилизации отходов различных отраслей промышленности в настоящее время стоит остро. В гидролизной промышленности не находит рационального применения около 1,5 млн. т в год гидролизного лигнина, который вывозится в отвалы, загрязняя обширные территории [1]. Одним из возможных способов крупнотоннажной утилизации гидролизного лигнина является его применение для производства различных полимердревесных материалов и плит [1-4]. Однако все разработанные материалы отличаются нестабильностью физико-механических свойств, что создает большие трудности при получении материалов с заранее заданными физико-механическими свойствами.

Для получения материалов с повышенными физико-механическими свойствами нами был предложен и разработан способ размола лигнина в пресс-файнере в нескольких вариантах [4]. Однако и в этом случае получаемые материалы не обладают стабильными физико-механическими свойствами и требуют применения синтетических связующих [3-4]. Одним из связующих, нашедших широкое применение в производстве полимердревесных материалов, является фенолоформальдегидная смола марки СФЖ-3014.

Целью настоящей работы являлось изучение условий взаимодействия гидролизного лигнина различных способов подготовки и фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 в модельной композиции 4:1. Для нахождения глубины взаимодействия определялось изменение количества веществ, экстрагируемых ацетоном, изменение содержания реакционноспособных групп до и после обработки модельной смеси по стандартному режиму прессования.

Модельная смесь анализировалась различными методами термического анализа. Образцы модельной смеси готовились следующим образом: определенные навески гидролизного лигнина и смолы смешивались, и из полученной смеси отпрессовывались таблетки при давлении 0,8...1,0 атм. Дальнейшие исследования проводились с приготовленными таким образом образцами смеси. Изменение содержания реакционноспособных групп определялось по стандартным методикам [5].

Содержание реакционноспособных групп в модельной композиции по сравнению с гидролизным лигнином соответствующих способов обработки представлено в табл.1 и 2.

Таблица 1

Содержание функциональных групп (%) в модельных композициях лигнина

Способ подготовки лигнина	Композиция			
	Гидролизный лигнин		Гидролизный лигнин + смола СФА-3014	
	общекислый	сильнокислый	общекислый	сильнокислый
Исходный	4,4	1,2	3,8	0,5
Размол в одну ступень	5,1	1,5	3,2	0,2
Размол в две ступени	5,29	1,7	2,2	0,1
Размол в три ступени	5,52	2,14	2,4	0,3

Уменьшение количества кислых групп в композиции лигнина со смолой по сравнению с исходными компонентами, как видно из табл.1, указывает на взаимодействие гидролизного лигнина и фенолоформальдегидной смолы. Влияние прессования на изменение содержания функциональных групп представлено в табл.2.

Прессование проводили по стандартному для получения древесноволокнистых плит режиму: удельное давление прессования -

6 МПа, температура - 190°C, выдержка-45 с/мм. Прессование углубляет взаимодействие гидролизного лигнина первой и второй ступени измельчения со смолой, что также подтверждается данными по изменению содержания экстрагируемых ацетоном веществ (табл.3).

Таблица 2

Изменение содержания функциональных групп (%) в модельных композициях лигнина после прессования

Способ подготовки лигнина	Композиция			
	Гидролизный лигнин		Гидролизный лигнин + смола СФЖ-3014	
	обшекислый	сильнокислый	обшекислый	сильнокислый
Исходный	3,7	0,9	2,8	0,3
Размол в одну ступень	4,3	1,3	1,2	0,2
Размол в две ступени	5,1	1,7	1,0	отсутствуют
Размол в три ступени	5,5	2,0	2,3	0,3

Размол гидролизного лигнина в три ступени приводит к получению менее стойких продуктов, чем размол в две ступени. Наибольшая глубина взаимодействия достигается на второй ступени размола.

Для подтверждения этих данных были сняты и проанализированы дериватограммы модельных композиций лигнина на дериватографе типа "NeiQ", оснащенном анализатором выделявшихся газов. В табл.4 приведены данные энергии активации конденсационных процессов, температуры, при которых они протекают, и количество выделившегося свободного формальдегида.

Энергия активации собственно гидролизного лигнина равна 41,3 ккал/моль. В модельных композициях наблюдается возрастание суммарной энергии активации с увеличением числа ступеней размола лигнина, составляющего 80% от массы композиции.

Таблица 3

Содержание экстрактивных веществ (%) в модельных композициях гидролизного лигнина до и после прессования

Способ подготовки лигнина	Композиция			
	До прессования		После прессования	
	гидролизный лигнин	гидролизный лигнин + смола СФЖ-30Г4	гидролизный лигнин	гидролизный лигнин + смола СФЖ-30Г4
Исходный	6,7	9,42	6,5	4,91
Размол в одну ступень	10,6	8,13	10,5	3,09
Размол в две ступени	19,6	7,69	10,9	2,00
Размол в три ступени	18,4	9,50	14,7	4,00

Таблица 4

Изменение термической устойчивости образцов модельной композиции

Способ подготовки лигнина	Суммарная энергия активации, кДж/моль	Температура процесса, К	Содержание свободного формальдегида, %
Неразмолотый	12,6	503	0,09
Размол в одну ступень	10,77	473	0,02
Размол в две ступени	8,70	461	отсутствует

Таким образом, изменение энергии активации выделившегося формальдегида (табл.4) подтверждают данные анализа о наличии химического взаимодействия

между гидролизным лигнином и фенолоформальдегидной смолой в процессе изготовления плит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евилевич А.З., Ахмина Е.И., Раскин М.Н. Безотходное производство в гидролизной промышленности. - М., 1982.
2. Использование гидролизного лигнина в производстве древесноволокнистых плит сухим способом / Гапон И.И., Дмитриев Г.М., Шишкина А.П. и др. - В кн.: Технологии древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1980.
3. Получение лигноволоконистых плит / Сухановский С.И., Журавлева Р.М., Чудаков М.И., Яковенко А.З. - В кн.: Сборник трудов ВНИИГс. - Л., 1956 (вып.5).
4. Крогиус М.Э. Влияние измельчения лигнина на свойства лигнодревесных материалов. - В кн.: Технологии древесных плит и пластиков. - Свердловск, 1982.
5. Закис Г.Ф. Определение функциональных групп лигнина. - Рига, 1972.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, П.А.Хотилевич, А.В.Ситников  
(Ленинградская лесотехническая академия)

## ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФАТОВ В СОСТАВЕ СВЯЗУЮЩЕГО НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Показано [1,2], что при использовании в качестве связующего карбамидоформальдегидной смолы с добавками не более 10% сульфитно-бардяного концентрата возможно получение древесностружечных плит с незначительным изменением физико-механических показателей; увеличение содержания концентрата в связующем приводит к ухудшению свойств плит. В работах